

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

12.08.2004

REC'D 30 SEP 2004

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 9月 2日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-310474  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2003-310474]

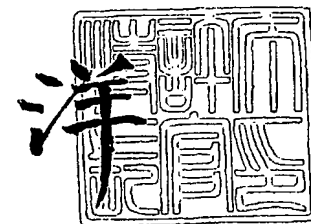
出願人 ダイセル化学工業株式会社  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月17日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2004-3084243

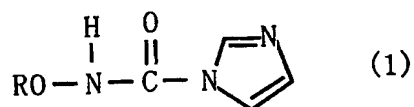
【書類名】 特許願  
【整理番号】 P03DC037  
【提出日】 平成15年 9月 2日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C07C273/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区新在家 1 2 3 9 ダイセル化学工業株式会社  
                    総合研究所内  
                    平井 成尚  
    【氏名】  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000002901  
    【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100101362  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 後藤 幸久  
    【電話番号】 06-6242-0320  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 053718  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9800456

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

下記式 (1)

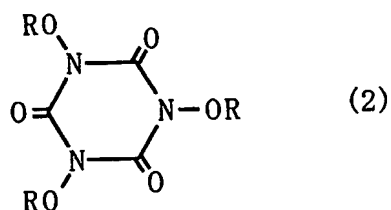
## 【化 1】



(式中、R はヒドロキシル基の保護基を示す)

で表される N-置換カルバミン酸誘導体を温度 95 ~ 145 °C の範囲で加熱して、下記式 (2)

## 【化 2】



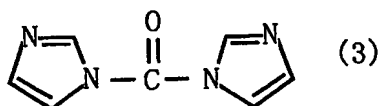
(式中、R は前記に同じ)

で表される N, N', N''-トリ置換イソシアヌル酸を生成させる N, N', N''-トリ置換イソシアヌル酸の製造方法。

## 【請求項 2】

下記式 (3)

## 【化 3】



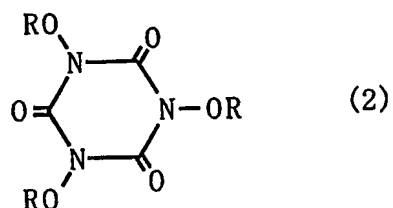
で表されるカルボニルジイミダゾールと、下記式 (4)



(式中、R はヒドロキシル基の保護基を示す)

で表される O-置換ヒドロキシルアミン又はその塩とを反応させた後、さらに 95 ~ 145 °C の範囲で加熱して、下記式 (2)

## 【化 4】



(式中、R は前記に同じ)

で表される N, N', N''-トリ置換イソシアヌル酸を生成させる N, N', N''-トリ置換イソシアヌル酸の製造方法。

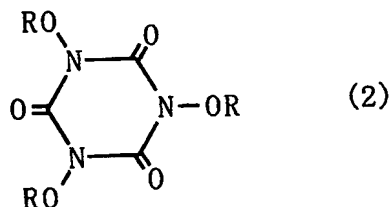
【請求項 3】

R が置換基を有していてもよいアリールメチル基である請求項 1 又は 2 記載の N, N', N''-トリ置換イソシアヌル酸の製造方法。

【請求項 4】

下記式 (2)

【化 5】



(式中、R はヒドロキシル基の保護基を示す)

で表される N, N', N''-トリ置換イソシアヌル酸を、アルコールを含む溶剤を用いて、晶析、リパルプ、及び洗浄から選択された少なくとも 1 つの精製手段により精製する工程を含む N, N', N''-トリ置換イソシアヌル酸の製造方法。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】N, N', N''-トリ置換イソシアヌル酸の製造方法

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、吸着剤や種々の反応の触媒又はそれらの前駆体などとして有用なN, N', N''-トリ置換イソシアヌル酸の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、N, N', N''-トリヒドロキシイソシアヌル酸は、二酸化硫黄の吸着剤（例えば、特許文献1及び2参照）及び酸化触媒（例えば、特許文献3参照）として利用されている。

## 【0003】

一方、N, N', N''-トリアルキルイソシアヌル酸の製造方法としては、例えば、塩基等の存在下、加熱によりイソシアネートを3量化する方法が知られている。しかし、同様の方法でN, N', N''-トリヒドロキシイソシアヌル酸やN, N', N''-トリアルコキシイソシアヌル酸を製造しようとしても、原料となるヒドロキシイソシアネートやアルコキシイソシアネートの存在が単離されたプロダクトとして確認されていないため、上記方法をそのまま適用することはできない。

## 【0004】

また、ヒドロキシイソシアネート等価体として、水酸基を保護したアルコキシイソシアネートの誘導体を3量化することによりN, N', N''-トリアルコキシイソシアヌル酸を製造する方法がいくつか知られている（例えば、特許文献3及び非特許文献1～5参照）。非特許文献1には、カルボニルジイミダゾールとO-ベンジルヒドロキシルアミンとを反応させた後、90℃に加熱することによりN, N', N''-トリス（ベンジルオキシ）イソシアヌル酸が得られることが開示されている。特許文献3にも同様の方法が開示されているが、N, N', N''-トリス（ベンジルオキシ）イソシアヌル酸の収率は19%と低い。また、N, N', N''-トリアルコキシイソシアヌル酸の製造に利用する反応として、非特許文献2にはベンゾトリアゾール、ホスゲン、及びO-ベンジルヒドロキシルアミンを用いる反応が、非特許文献3にはホスゲンとO-アルキルヒドロキシルアミンとを反応させトリエチルアミンで処理する方法が、非特許文献4にはメチルアジドフォルメートと光による反応が、非特許文献5はナトリウムジエチルN-アルコキシフォスフォルアミデートと二酸化炭素を用いた反応がそれぞれ開示されている。

## 【0005】

【特許文献1】特開平4-250819号公報

【特許文献2】特表平6-502349号公報

【特許文献3】国際公開第WO03/55600号パンフレット

【非特許文献1】アンゲバンテ ヘミー (Angew. Chem.) 1961, 73, 657

【非特許文献2】クロアティカ ケミカ アクタ (Croat. Chem. Acta) 2000, 73, 569

【非特許文献3】カナディアン ジャーナル オブ ケミストリー (Canadian J. Chem.) 1960, 38, 343

【非特許文献4】テトラヘドロン レター (Tetrahedron Lett.) 1968, 40, 4315

【非特許文献5】ジャーナル オブ オーガニックケミストリー (J. Org. Chem.) 1965, 30, 1268

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

しかしながら、これらの方法は、原料が複雑であったり、得られるN, N', N''-トリ

リアルコキシソシアヌル酸の収率が十分でなかったり、反応時や後処理の操作性に劣り、必ずしも満足できるものではなかった。

従って、本発明の目的は、N, N', N''-トリ置換イソシアヌル酸を簡便に高い収率で製造する方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、高い純度のN, N', N''-トリ置換イソシアヌル酸を高い収率で製造する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

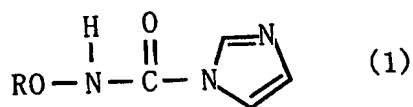
【0007】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、N-置換カルバミン酸誘導体を特定の温度範囲内で加熱するという簡便な方法により、N, N', N''-トリ置換イソシアヌル酸を高い収率で製造しうることを見だし、本発明を完成した。

【0008】

すなわち、本発明は、下記式(1)

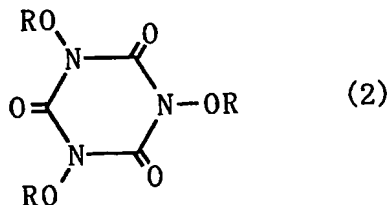
【化1】



(式中、Rはヒドロキシル基の保護基を示す)

で表されるN-置換カルバミン酸誘導体を温度95～145℃の範囲で加熱して、下記式(2)

【化2】



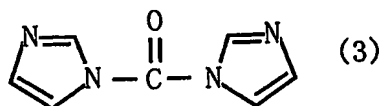
(式中、Rは前記に同じ)

で表されるN, N', N''-トリ置換イソシアヌル酸を生成させるN, N', N''-トリ置換イソシアヌル酸の製造方法を提供する。前記Rは、好ましくは置換基を有していてもよいアリールメチル基である。

【0009】

また、本発明は、下記式(3)

【化3】



で表されるカルボニルジイミダゾールと、下記式(4)



(式中、Rはヒドロキシル基の保護基を示す)

で表されるO-置換ヒドロキシルアミン又はその塩とを反応させた後、さらに95～14

5℃の範囲で加熱して、前記式(2)で表されるN, N', N''-トリ置換イソシアヌル酸を生成させるN, N', N''-トリ置換イソシアヌル酸の製造方法を提供する。前記Rは、好ましくは置換基を有していてもよいアリールメチル基である。

#### 【0010】

本発明は、また、前記式(2)で表されるN, N', N''-トリ置換イソシアヌル酸を、アルコールを含む溶剤を用いて、晶析、リパルプ、及び洗浄から選択された少なくとも1つの精製手段により精製する工程を含むN, N', N''-トリ置換イソシアヌル酸の製造方法を提供する。

#### 【0011】

なお、本明細書において、「ヒドロキシル基の保護基」には、後に脱離してヒドロキシル基を生成させる基のほか、脱離を目的としない基も含まれる。

#### 【発明の効果】

#### 【0012】

本発明の製造方法によれば、N, N', N''-トリ置換イソシアヌル酸を簡便に高い収率で得ることができる。こうして得られるN, N', N''-トリ置換イソシアヌル酸は、吸着剤や種々の反応の触媒などとして広い範囲で利用できる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0013】

本発明では、前記式(1)で表されるN-置換カルバミン酸誘導体を用いる。式(1)中、Rはヒドロキシル基の保護基を示す。

#### 【0014】

前記ヒドロキシル基の保護基としては、有機合成の分野で慣用のヒドロキシル基の保護基を用いることができる。このような保護基として、例えば、アルキル基(例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、t-ブチル基などのC<sub>1-30</sub>(好ましくはC<sub>1-20</sub>)アルキル基など)、アルケニル基(例えば、アリル基など)、シクロアルキル基(例えば、シクロヘキシル基など)、アリール基(例えば、2,4-ジニトロフェニル、トリメチルフェニル基など)、アラルキル基(例えば、置換基を有していてもよいアリールメチル基など)などの炭素数1~30(好ましくは炭素数1~20)の炭化水素基;置換メチル基(例えば、メトキシメチル、t-ブトキシメチル、メチルチオメチル、ベンジルオキシメチル、2-メトキシエトキシメチル、2,2,2-トリクロロエトキシメチル、ビス(2-クロロエトキシ)メチル、2-(トリメチルシリル)エトキシメチル基など)、置換エチル基(例えば、1-エトキシエチル、1-メチル-1-メトキシエチル、1-イソプロポキシエチル、2,2,2-トリクロロエチル、2-メトキシエチル、1-[メトキシエトキシ]エチル基など)、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、1-ヒドロキシアリル基(例えば、1-ヒドロキシエチル、1-ヒドロキシヘキシル、1-ヒドロキシデシル、1-ヒドロキシヘキサデシル、1-ヒドロキシ-1-フェニルメチル基など)等のヒドロキシル基とアセタール又はヘミアセタール基を形成可能な炭素数2~20の基などが挙げられる。

#### 【0015】

他のヒドロキシル基の保護基としては、例えば、アシル基(例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、ピバロイル、ヘキサノイル、ヘプタノイル、オクタノイル、ノナノイル、デカノイル、ラウロイル、ミリストイル、パルミトイル、ステアロイル基などのC<sub>1-20</sub>脂肪族アシル基等の脂肪族飽和又は不飽和アシル基;アセトアセチル基;シクロペンタンカルボニル、シクロヘキサンカルボニル基などのシクロアルカンカルボニル基等の脂環式アシル基;ベンゾイル、ナフトイル基などの芳香族アシル基など)、スルホニル基(メタンスルホニル、エタンスルホニル、トリフルオロメタンスルホニル、ペンゼンスルホニル、p-トルエンスルホニル、ナフタレンスルホニル基など)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、t-ブトキシカルボニル基などのC<sub>1-4</sub>アルコキシカルボニル基など)、アラルキルオキシカルボニル基(例えば、ベンジルオキシカルボニル基、p-メトキシベンジルオ

キシカルボニル基など)、置換又は無置換カルバモイル基(例えば、カルバモイル、メチルカルバモイル、フェニルカルバモイル基など)、無機酸(硫酸、硝酸、リン酸、ホウ酸など)からOH基を除いた基、ジアルキルホスフィノチオイル基(例えば、ジメチルホスフィノチオイル基など)、ジアリールホスフィノチオイル基(例えば、ジフェニルホスフィノチオイル基など)、置換シリル基(例えば、トリメチルシリル、トリエチルシリル、*t*-ブチルジメチルシリル、トリベンジルシリル、トリフェニルシリル基などのトリC<sub>1-10</sub>炭化水素基置換シリル基など)、複素環式基などが挙げられる。

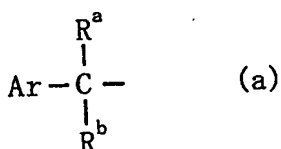
#### 【0016】

好ましいRには、例えば、炭化水素基；置換メチル基、置換エチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基等のヒドロキシル基とアセタール又はヘミアセタール基を形成可能な基；アシル基；アラルキルオキシカルボニル基；置換シリル基などが含まれる。なかでも、置換基を有していてもよいアリールメチル基等の炭化水素基が好ましく用いられる。

#### 【0017】

置換基を有していてもよいアリールメチル基としては、例えば、下記式(a)

#### 【化4】



(式中、R<sup>a</sup>及びR<sup>b</sup>は水素原子又は炭化水素基を示し、Arはアリール基を示す)で表されるアリールメチル基が挙げられる。R<sup>a</sup>及びR<sup>b</sup>における炭化水素基としては、例えば、アルキル基(メチル、エチル、イソプロピル、*t*-ブチル基などのC<sub>1-4</sub>アルキル基等)、アルケニル基(ビニル、アリル基などのC<sub>1-4</sub>アルケニル基等)、アルキニル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基(フェニル基、ナフチル基等)などが挙げられる。Arにおけるアリール基としては、フェニル、ナフチル、アントリル、フェナントリル基などの芳香族炭化水素基、ピリジン基などの芳香族性複素環式基が挙げられる。

#### 【0018】

R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>及びArは置換基を有していてもよく、このような置換基としては、例えば、ハロゲン原子、炭化水素基(アルキル基、アリール基、シクロアルキル基等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基等のC<sub>1-4</sub>アルコキシ基などのアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基等)、カルボキシ基、置換オキシカルボニル基(メトキシカルボニル、エトキシカルボニル基などのC<sub>1-4</sub>アルコキシカルボニル基などのアルコキシカルボニル基等)、アシル基、アシルオキシ基(アセチルオキシ基等)、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、置換チオ基、置換又は無置換カルバモイル基、シアノ基、置換又は無置換アミノ基(アミノ基、N、N-ジメチルアミノ基などのN、N-ジC<sub>1-4</sub>アルキルアミノ基等)、スルホ基、複素環式基、これらが結合した基などが挙げられる。

#### 【0019】

Arが有する置換基のうち少なくとも2つが互いに結合して、Arを構成する炭素原子と共に芳香族性又は非芳香族性環を形成してもよい。このような環としては、例えば5～12員の芳香族性又は非芳香族性環、特に6～10員環程度の炭化水素環(縮合炭素環、橋かけ炭素環を含む)又は複素環(縮合炭素環、橋かけ炭素環を含む)などが挙げられる。このような環は、例えば、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボキシ基、置換オキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン原子などの置換基を有していてもよい。

#### 【0020】

代表的な置換基を有していてもよいアリールメチル基としては、ベンジル、2, 6-ジ



クロロベンジル、3-ブロモベンジルなどのハロベンジル；2-ニトロベンジルなどのニトロベンジル；ジフェニルメチル、トリフェニルメチル基などが挙げられる。好ましくは炭素数7～20程度のアリアルメチル基が用いられる。

#### 【0021】

前記式(1)で表されるN-置換カルバミン酸誘導体は、例えば、前記式(3)で表されるカルボニルジイミダゾールと、前記式(4)で表されるO-置換ヒドロキシルアミン又はその塩との反応により製造することができる。O-置換ヒドロキシルアミンの塩としては、例えば、塩酸塩、リン酸塩、硫酸塩、硝酸塩、シュウ酸塩等が挙げられる。前記反応におけるカルボニルジイミダゾールの使用量は、特に限定されないが、O-置換ヒドロキシルアミン又はその塩に対して、通常0.01～10当量、好ましくは0.1～5当量、より好ましくは0.5～2当量程度である。

#### 【0022】

反応は塩基共存下で行ってもよい。特に、原料としてO-置換ヒドロキシルアミンの塩を用いる場合には、塩基を添加することが好ましい。塩基としては、例えば、トリエチルアミン、ジメチルアミノピリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(DBU)、トリエチレンジアミン(1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン；DABCO)、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン(DBN)、ヘキサメチレンテトラミン、テトラメチルエチレンジアミン、トリオクチルアミン、ジメチルアニリン、N-メチルピロリジン、N-メチルピペリジン、4-メチルモルフォリン等の3級アミン；ピリジン、ルチジン、ピコリン、イミダゾールなどの窒素含有芳香族性複素環化合物；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物；水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属の水酸化物；酸化マグネシウム、酸化カルシウムなどのアルカリ金属又はアルカリ土類金属の酸化物；炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の炭酸塩類；酢酸ナトリウムや酢酸カリウム等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属のカルボン酸塩類；ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド、t-ブトキシナトリウム、t-ブトキシカリウム等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属のアルコキシド類などが挙げられる。これらの塩基は単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。

#### 【0023】

塩基の使用量は、反応を阻害しない範囲で適宜選択できるが、O-置換ヒドロキシルアミン又はその塩に対して、通常0～10当量、好ましくは0～5当量、より好ましくは0～2当量程度である。

#### 【0024】

反応は、溶媒の存在下で行ってもよい。溶媒としては、反応に不活性なものであれば特に限定されず、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、ニトロベンゼン、クロロベンゼンなどの置換基を有していてもよい芳香族炭化水素類；ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの置換基を有していてもよい脂環式炭化水素類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン(THF)、ジフェニルエーテルなどのエーテル類；四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素；アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類；N, N'-ジメチルホルムアミドなどの非プロトン性極性有機溶媒及びこれらの混合物が挙げられる。溶媒の使用量は、反応を損なわない範囲で適宜選択されるが、O-置換ヒドロキシルアミン又はその塩100重量部に対して、通常100～10000重量部、好ましくは200～8000重量部、より好ましくは300～5000重量部程度である。

#### 【0025】

反応温度は、例えば、-20～100℃、好ましくは0～60℃、より好ましくは0～40℃である。反応は、常圧、減圧、加圧下の何れであってもよいが、通常、常圧で行われる。反応は、回分式、半回分式、連続式などのいずれの方法により行うこともできる。

## 【0026】

反応終了後、反応生成物は、必要に応じて、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段や、これらを組み合わせた分離手段により分離精製できる。

## 【0027】

上記方法により、カルボニルジイミダゾールとO-置換ヒドロキシルアミン又はその塩から、対応するN-置換カルバミン酸誘導体が得られる。なお、本発明におけるN-置換カルバミン酸誘導体は、上記製造方法に限られず、他の方法により製造されたものであってもよい。

## 【0028】

本発明の製造方法は、式(1)で表されるN-置換カルバミン酸誘導体を温度95～145℃の範囲で加熱して、式(2)で表されるN, N', N"-トリ置換イソシアヌル酸を生成することを特徴としている。前記N-置換カルバミン酸誘導体は、単離精製したものであってもよく、N-置換カルバミン酸誘導体を含む反応混合物やその濃縮物等であってもよい。すなわち、例えば、式(3)で表されるカルボニルジイミダゾールと、式(4)で表されるO-置換ヒドロキシルアミン又はその塩とを反応させて得られる反応混合物やその濃縮物を温度95～145℃の範囲で加熱して、式(2)で表されるN, N', N"-トリ置換イソシアヌル酸を生成させてもよい。

## 【0029】

上記反応において、温度が95℃より低いと反応速度が遅く、145℃を超えると生成物としてのN, N', N"-トリ置換イソシアヌル酸が分解してしまい収率が低下する。反応温度は、好ましくは100～140℃程度である。

## 【0030】

反応は、溶媒の存在下又は非存在下で行われる。溶媒としては、反応に不活性なものであれば特に限定されず、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、ニトロベンゼン、クロロベンゼンなどの置換基を有していてもよい芳香族炭化水素類；ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの置換基を有していてもよい脂環式炭化水素類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン（THF）、ジフェニルエーテルなどのエーテル類；四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素；アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類；N, N'-ジメチルホルムアミドなどの非プロトン性極性有機溶媒及びこれらの混合物が挙げられる。溶媒の使用量は、反応を損なわない範囲で適宜選択されるが、N-置換カルバミン酸誘導体100重量部に対して、通常0～10000重量部、好ましくは0～8000重量部、より好ましくは0～5000重量部程度である。反応は塩基の存在下で行ってもよい。塩基としては前記例示のものを使用できる。

## 【0031】

反応は、常圧、減圧、加圧下の何れであってもよいが、通常、常圧で行われる。反応は、回分式、半回分式、連続式などのいずれの方法により行うこともできる。

## 【0032】

上記反応により、式(1)で表されるN-置換カルバミン酸誘導体が3量化して、式(2)で表されるN, N', N"-トリ置換イソシアヌル酸が生成する。なお、式(2)におけるRがヒドロキシ基の保護基であるN, N', N"-トリアルコキシイソシアヌル酸は、さらに、Rにおけるヒドロキシ基の保護基を脱保護することにより、式(2)におけるRが水素原子であるN, N', N"-トリヒドロキシイソシアヌル酸へ変換することができる。具体的には、例えば、N, N', N"-トリス（ベンジルオキシ）イソシアヌル酸にパラジウム触媒などの水素化分解触媒と水素とを作用させることにより、N, N', N"-トリヒドロキシイソシアヌル酸を生成できる。また、Rがアルキル基、置換メチル基、置換エチル基、アシル基、置換シリル基等であるN, N', N"-トリ置換イソシアヌル酸を加水分解することにより、N, N', N"-トリヒドロキシイソシアヌル酸

を生成できる。

【0033】

反応終了後、反応生成物は、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段や、これらを組み合わせた分離手段により分離精製できる。

【0034】

本発明の他の製造方法は、式(2)で表されるN、N'、N''-トリ置換イソシアヌル酸を、アルコールを含む溶剤を用いて、晶析、リパルプ、及び洗浄から選択された少なくとも1つの精製手段により精製する工程を含んでいる。精製手段としては、晶析、リパルプ、及び洗浄を単独又は組み合わせて用いてもよい。

【0035】

精製に供するN、N'、N''-トリ置換イソシアヌル酸としては、例えば、式(1)で表されるN-置換カルバミン酸誘導体を加熱することにより生成した生成物などが挙げられる。この精製方法は、Rが置換基を有していてもよいアリールメチル基の場合に特に有用である。

【0036】

前記アルコールを含む溶剤としては、式(1)で表されるN-置換カルバミン酸誘導体(及びその原料)等の未反応原料、イミダゾール等の副生物、添加した塩基等が溶解しやすく、生成物としての式(2)で表されるN、N'、N''-トリ置換イソシアヌル酸が溶解しにくい溶剤であるのが好ましく、例えば炭素数1~6の低級アルコールを含む溶剤、特にメタノールを含む溶剤が好適である。このような溶剤を用いることにより、反応生成物としてのN、N'、N''-トリ置換イソシアヌル酸が精製工程において溶剤中に溶解することにより損失することを防ぐことができる。アルコールを含む溶剤中のアルコール濃度は、例えば30重量%以上、好ましくは50重量%以上、さらに好ましくは80重量%以上である。

【0037】

晶析処理に供する被処理物としては、例えば、式(3)で表されるカルボニルジイミダゾールと式(4)で表されるO-置換ヒドロキシルアミン又はその塩とを反応させ、さらに加熱することにより生成した生成物を含む混合物(以下、「加熱後の反応混合物」と称する場合がある)等が挙げられる。晶析は、例えば、N、N'、N''-トリ置換イソシアヌル酸をアルコールを含む溶剤に加熱下に溶解した後、冷却したり、N、N'、N''-トリ置換イソシアヌル酸を含む溶液とアルコールを含む溶剤とを混合することにより行われる。

【0038】

リパルプ処理に供する被処理物としては、例えば、前記加熱後の反応混合物、前記晶析処理したN、N'、N''-トリ置換イソシアヌル酸(例えば、晶析後、溶媒をデカンテーション、濾過等で取り除いた後のN、N'、N''-トリ置換イソシアヌル酸等)などが挙げられる。リパルプ用溶媒の使用量は、N、N'、N''-トリ置換イソシアヌル酸に対して、例えば1~200重量倍、好ましくは5~100重量倍、さらに好ましくは10~50重量倍程度である。リパルプ処理を施す際の温度は、一般には0~100℃、好ましくは10~60℃程度である。リパルプ処理は適当な容器中で行われる。リパルプ処理は複数回行ってもよい。処理済みの液(リパルプ液)は、デカンテーション等により除去される。

【0039】

洗浄処理に供する被処理物としては、例えば、前記加熱後の反応混合物、前記晶析処理したN、N'、N''-トリ置換イソシアヌル酸(例えば、晶析後、溶媒をデカンテーション、濾過等で取り除いた後のN、N'、N''-トリ置換イソシアヌル酸等)や前記リパルプ処理を施したN、N'、N''-トリ置換イソシアヌル酸(例えば、リパルプ処理後、溶媒をデカンテーション等で取り除いた後のN、N'、N''-トリ置換イソシアヌル酸等)などが挙げられる。洗浄用溶媒の使用量は、N、N'、N''-トリ置換イソシアヌル酸に

対して、例えば1~100重量倍、好ましくは2~20重量倍程度である。洗浄処理を施す際の温度は、一般には0~100℃、好ましくは10~60℃程度である。洗浄処理は適当な容器中で行われる。洗浄処理は複数回行ってもよい。処理済みの液（洗浄液）は、デカンテーション、濾過等により除去される。

#### 【0040】

上記晶析、リパルプ、又は洗浄処理を施して得られたN, N', N''-トリ置換イソシアヌル酸は、さらに水洗等を行ってもよいし、その後乾燥処理に付してもよい。

#### 【0041】

前記精製工程によれば、反応生成物に付着している未反応原料やイミダゾール等の副生物、添加した塩基等を効率よく除去しうするため、高純度のN, N', N''-トリ置換イソシアヌル酸を得ることができる。精製されたN, N', N''-トリ置換イソシアヌル酸の純度は、例えば95%以上である。

#### 【実施例】

##### 【0042】

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

##### 【0043】

###### 実施例1

冷却管、温度計、セプタム、回転子を備えた500mlの4つ口フラスコを窒素パージしたところへ、O-ベンジルヒドロキシルアミン塩酸塩23.9g (150mmol)、カルボニルジイミダゾール26.8g (165mmol)、テトラヒドロフラン (THF) 250mlを加え、窒素雰囲気下、10℃で6時間攪拌し、1-(N-ベンジルオキシカルバモイル) イミダゾールを生成させた。析出した結晶を濾過し、1-(N-ベンジルオキシカルバモイル) イミダゾールを含む濾液を濃縮した。得られた濃縮液を120℃で20分間反応させた。冷却後、ここにメタノール100mlを加え0.5時間攪拌した。結晶を濾過し、メタノール100mlで洗浄した後、吸引乾燥を1時間行った。次いで、減圧下、80℃で12時間加熱乾燥することにより、純度98%のN, N', N''-トリス (ベンジルオキシ) イソシアヌル酸の白色結晶を、12.3g (収率55%) 得た。

[N, N', N''-トリス (ベンジルオキシ) イソシアヌル酸のスペクトルデータ]

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 500MHz) δ: 5.11(s, 6H, CH<sub>2</sub>), 7.4-7.5(m, 9H, ArH), 7.5-7.6(m, 6H, ArH)

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 125MHz) δ: 145.0, 133.6, 129.7, 129.2, 128.5, 78.5

MS (FAB<sup>+</sup>) m/z 448((M+H)<sup>+</sup>, 21), 371(16), 181(22), 129(12), 91(100), 57(11)

##### 【0044】

###### 比較例1

実施例1において、濃縮液の反応（加熱）を120℃の代わりに150℃で行った以外は、実施例1と同様の操作を行ったところ、純度96%のN, N', N''-トリス (ベンジルオキシ) イソシアヌル酸の白色結晶を、1.0g (収率4.5%) 得た。

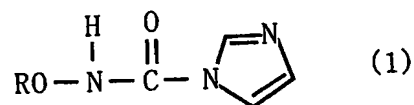
## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 N, N', N''-トリ置換イソシアヌル酸を簡便に高い収率で製造する方法を提供する。

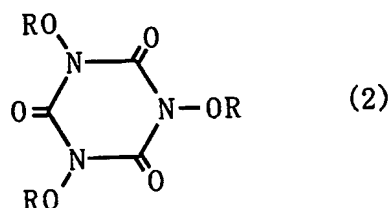
【解決手段】 本発明のN, N', N''-トリ置換イソシアヌル酸の製造方法は、下記式(1)

## 【化1】



(式中、Rはヒドロキシ基の保護基を示す)  
で表されるN-置換カルバミン酸誘導体を温度95～145℃の範囲で加熱して、下記式(2)

## 【化2】



(式中、Rは前記に同じ)  
で表されるN, N', N''-トリ置換イソシアヌル酸を生成させることを特徴とする。前記Rは、好ましくは置換基を有していてもよいアリールメチル基である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 1 0 4 7 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 9 0 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府堺市鉄砲町 1 番地

氏 名

ダイセル化学工業株式会社